機能物質科学研究所
報告 第7巻 第2号
pp. 151～157(1993)

チョクラルスキー法によるすずの結晶成長実験

岩本光生*・藤　敬司**・相川勝英**・尾添紘之*

Crystallization Experiment of Molten Tin by a Czochralski Method

Mitsuo IWAMOTO, Keiji TOH, Katsuhide AIKAWA and Hiroyuki OZOE

The semiconducting materials such as silicon and gallium arsenide have been widely employed for manufacturing integrated circuits. The crystallization process has been established as a Czochralski process but its operating procedure and a crystal rod pulling process have not been totally clarified. Herein we report the solidification results of tin from molten metal in a miniature Czochralski crystallization apparatus. The most important factor to get a crystal rod was found to control the molten temperature at an appropriate value. As a result, we got a tin rod of 19mm diameter, 109mm long and 121g weight.

1. 緒　言

現在，集積回路の基板材料として広く使用されているシリコン単結晶は，主としてチョクラルスキー法（Cz法）という方法によって作製されているが，その製造方法，操作方法については必ずしも全てが明らかにされてはおらず，企業秘密的な部分が少なくない。一方シリコンやガリウム批素を基板材料とする集積回路に対する需要は今後ともますます増加すると予測され，その低コスト化，大量生産化への要求は大きいと考えられる。そのためにはCz法に関連する種々の移動現象の把握が必要とされ，現在精力的に数値シミュレーションによるルツボ内融液の流れ解析や，結晶の輻射冷却に関する研究が行われているが，実験的な研究はノウハウに属す情報のためか報告例が極めて少ない。本報では，実際に金属材料を用いて融液からの結晶の引き上げを試み，結晶を安定に成長させる見通しが得られたので以下報告する。

2. 実験装置

チョクラルスキー製造装置は，㈱セレック社製EP-5R-K1のミニチュア型のものである。本装置の写真を図1に示す。[1] 図1左側が結晶引き上げ部，右側が制御部である。制御部は，電気炉の温度を制御するPID方式の制御装置や結晶の回転数や引き上げ速度を制御するためのコントローラー，結晶成長部に不活性ガスなどを流すための流量計と流量調節用のバルブなどによって構成されている。図2に結晶引き上げ部の詳細を示す。内径70mm，高さ210mmの電気炉（カンタル線抵抗加熱）内に内径35mmのセラミックマグネシアルツボ（内高さ47.5mm，肉厚2.5mm）を設置し，上部には回転しつつ引き上げを行うための保持棒が設置されており，保持棒の回転数は0～50r.p.m.，引き上げ速度は0～14mm/hに設定できる。また外気との遮断および温度の均一化のため内径50mmの石英ガラス

受理日　平成5年12月15日
＊　九州大学機能物質科学研究所　素子開発部門
数理輸送現象研究分野）
＊＊九州大学大学院総合理工学研究科

円筒を電気炉内部に設置している。ルツボはそのガラス円筒の内部に設置するようになっており，ガラス円筒内部には窒素ガスを流した。ルツボの設置などが容易に行えるように，電気炉は手動により移動できるようになっている。また電気炉の断熱材(厚さ55mm)中には温度測定用のPt-PtRdの熱電対が取り付けられており，これによって電気炉の温度制御を行った。

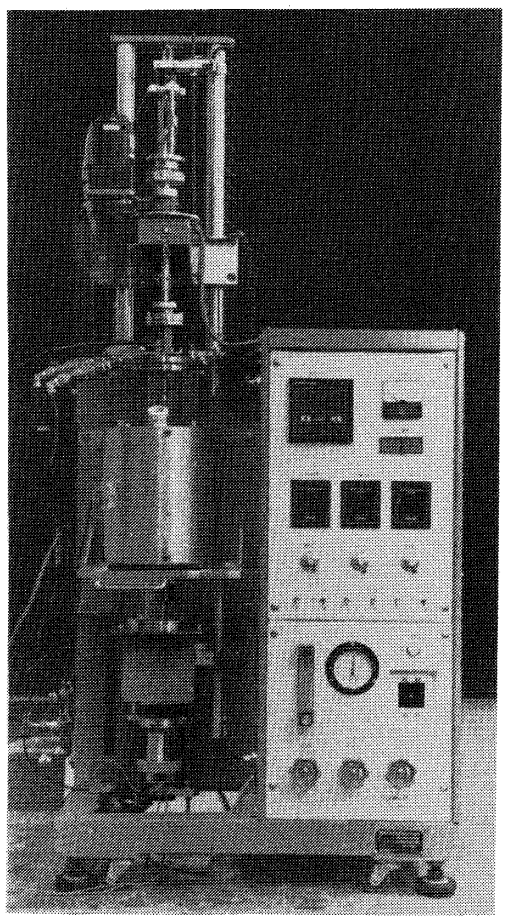
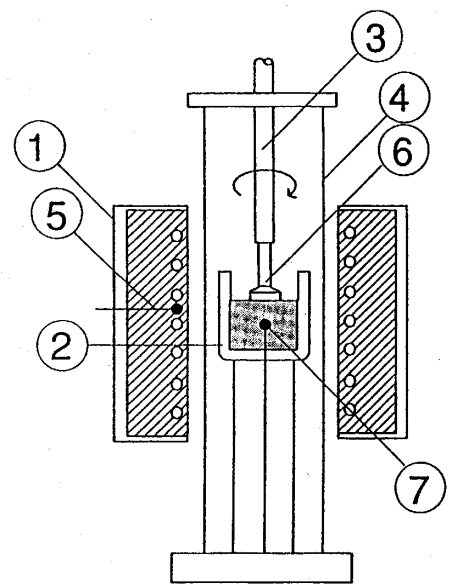


Fig. 1 Pulling apparatus

3. 実験材料と実験方法

シリコン単結晶そのものの引き上げ実験は，シリコンの融点が1685Kと高く，また反応性も高いため，プローブなどを入れての測定がむずかしく，安全上からも本研究では諦めざるを得なかった。実験材料の選定は必ずしも易しくないが，本研究では金属すずを用いることとした。これはすずの融点が低いこと，反応性が低く毒性が無いこと，物性が明らかで安価なこと等のためである。すずの物性を表1に示す。今回使用したスズは純度99.85%の粒状の物で，このスズの組成を表2に示す。Cz法では結晶引き上げにおいて結晶成長のもとになる種結晶を用いるが，ここでは種結晶として，上記粒状スズを溶かし角柱形のすず棒を作製し，やすりで成形した多結晶の種を使用した。[3] 実験の方法としては，種結晶を保持部に固定し，次にルツボの中に粒状のスズを入れて，外気遮断用ガラス円筒の中にこのルツボを設置し，真空ポンプで減圧して空気を除去し，それから窒素ガスを流しながら電気炉でルツボ中のスズを溶かし，温度が安定したのを確認した後，種結晶を融液液面に回転させながら下ろし，結晶の成長を行なった。



①Electric furnace ⑥Seed
②Crucible ⑦Thermocouple
③Pulling rod
④Crystal glass cylinder
⑤Thermocouple

Fig. 2 Schematics of the apparatus

Table 1 Properties of tin[2]

Item	Phy. properties
Melting point (K)	505.1
Density (g/cm^3)	6.8 (682K)
Thermal conductivity(W/mK)	33 (513K)
Expansion coefficient(1/K)	9.6×10^{-5}
Viscosity (Pa・s)	1.9×10^{-3}(513K)
Specific heat (J/kg・K)	243 (523K)

Table 2　Composition of tin employed[5)]

Component	wt. %
Sn	99.85
Pb	0.05
Cu	0.03
Fe	0.02
Sb	0.03
As	0.02

4. 実験結果

4.1 電気炉温度分布の測定

本実験装置にはルツボ内原料の融解用として，カンタル線抵抗加熱式の電気炉が取り付けられているが，電気炉の設定温度とルツボ中の融液温度の関係や，ルツボと電気炉の位置関係によるルツボ内融液の温度変化を調べるため，この炉内の垂直方向の温度分布特性の測定を行った。まず電気炉の内壁内の電気炉温度測定用熱電対の指示温度が503.2Kとなるように電気炉への入力を制御し，炉内にすず融液の入ったルツボを置き，そのルツボ中のすず融液の温度が電気炉とルツボの相対位置により，どのように変化するかを測定した。ルツボ内のすず融液温度は直径0.5mmのKタイプのシース熱電対を電気炉内のすず融液中央に設置することにより測定した。図3にその結果を示す。図の縦軸は電気炉の底からルツボ中心までの距離，横軸はルツボ内のすず融液温度を示す。ここで丸印が測定結果，実線は測定結果を最小二乗法で近似したものである。Cz法による結晶の引き上げでは，ルツボ内の原料を融解させながら，一方では種結晶の溶解は防がねばならない。したがって中央より上部にルツボを設置する必要があるが，種結晶を液面に下ろしたり，結晶の成長の度合を目で見て確認するためには，ルツボが出来るだけ炉の上の方にあるのが望ましい。このため，今回の実験では電気炉の下端から160mmの位置（図3参照）にルツボを設置して実験を行った。

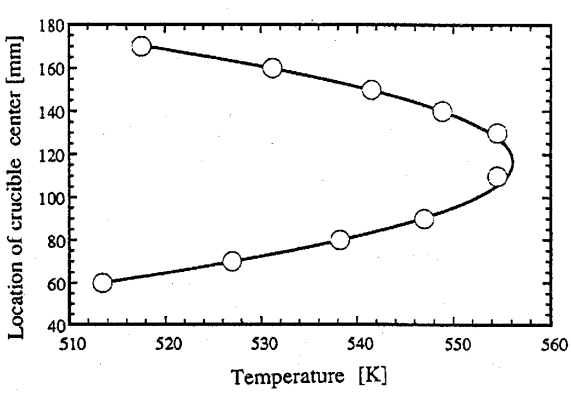


Fig. 3　Measured temperature profile in a vertical direction

4.2 結晶成長実験

次に実際の結晶の引き上げであるが，融液温度，種結晶寸法，結晶回転数，引き上げ速度他不明な点が多く，失敗の連続であった。いくつかの実験の中で，代表的なものを以下にあげていく。設定条件を全て変えると大変なため，まず種の回転数と結晶の引き上げ速度は一定にして，種の大きさと，電気炉の温度を制御することにより融液の温度を変化させて実験を行った。最初，融液の温度を融点＋20K程度にし，種は2mm角と小型のものを用いて実験を行ったが，種を液面に下ろすとすぐ種全体が融解してしまった。そこで融液温度を下げ513.2K（融点＋8.1K）に設定するとともに，種を溶失しにくくするため種寸法を7mm角と大形にし種を液面に下ろしたところ，種の溶失が起こらず成長操作に入れるようになった。このようにして成長させた結晶および成長条件を図4に示す。ここで図中央が成長させた結晶の写真であり，写真上部の図は各結晶位置における結晶引き上げ速度を示し，写真下部の図は種結晶を融液面に下ろしたときの時間を0hとしたときの，成長時間とそのときのルツボ内融液温度の関係を示している。またこのときの融液温度はルツボ内中央でルツボ底面より上方10mmの位置での測定値である。

図4の最下部の融液温度変化の図をみると，時刻0で種結晶を液面に下ろすと種の回りの融液が凝固し，融液温度は5.3K低下した。これは種棒が低温のため融液から急激に熱を取られた為である。また図4の結晶は種から成長しているように見えているが，実際は種の回りに固着しているだけで，種を元にして結晶が成長したものではない。Cz法の結晶成長において本来は，融液中に下ろした種結晶の一部を融かし，そこから結晶を成長させるべきであるが，本実験においては融液温度に比べて種の質量が大きすぎたために，種が融け出すより早く種の回りの融液が冷やされて固化した物が種の回りに固着し，その固着した所から成長している。このように種結晶から結晶棒が成長していないため，実験終了後種と成長部分は簡単に分離してしまった。実験中結晶引き上げ速度は12.0mm/hと一定

としたが，結晶が成長するにしたがってルツボ内の融液の液面が下がるため，実際の結晶成長速度はこれよりも大きい。

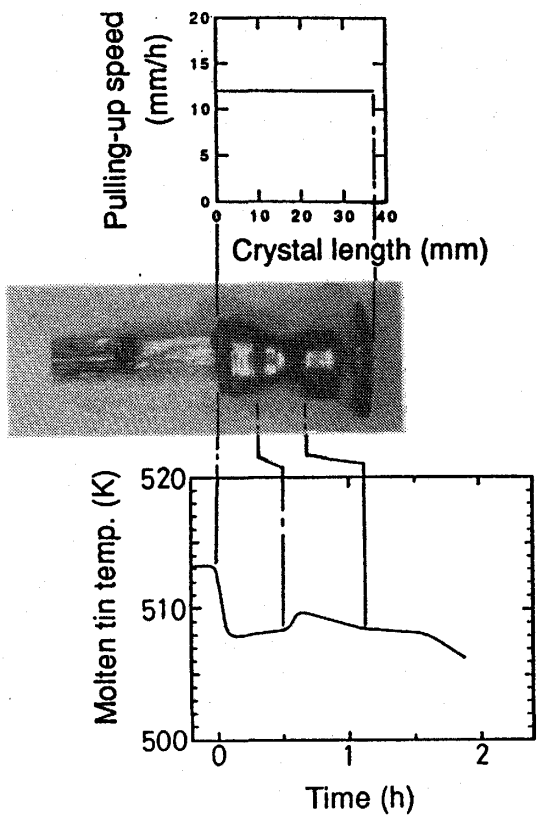


Fig. 4 Experimental run (A)

次に結晶を種から成長させることを試みた。まず種が融け易いように結晶を4mm角と小型にし，融液温度を幾つか変えて実験を行った。その結果の1つを図5に示す。図5の時間毎の融液温度の変化に示されるように，まず518.6K（融点+13.5K）のときに種を液面に下ろしたところ，種が融け過ぎて液面と離れてしまい，種結晶に冷やされて液温も516.8Kに低下した。この状態で種を再び液面に降ろしたところ種の融けた面から結晶が成長した。この後融液温度が上昇するとともに結晶直径は減少している。結晶直径を大きくするには融液温度を下げる必要があり，0.43h後に2mm，0.58h後に3mm電気炉を下方に動かした。融液温度を変える場合，本来電気炉温度を変えるべきであるが電気炉の温度を変えたときのルツボ内融液の温度変化の応答が遅いため，ここでは先の図3で示した電気炉内温度分布を基にし，電気炉の位置を動かすことによりルツボ内融液の温度を制御した。この電気炉の位置の移動後，融液温度はほぼ一定の状態となったが，結晶直径は段々小さくなり強度が低下し段々ねじれた状態となった。このため1.15h後に結晶回転数を20r.p.m.から10r.p.m.に下げ，また1.57hには5r.p.m.に変更し，電気炉温度も7K下げると共に電気炉を12mmさらに上方に動かし融液温度を下げた。さらに結晶引き上げ速度を10mm/hと遅くし，結晶の直径を大きくして肩部を形成した。しかし肩部が大きくなりすぎたため1.85h後に電気炉の位置をルツボ中心方向に7mm移動し融液温度を上昇させ肩部を縮小させた。しかし再び融液温度が下がってきたため2.82hに電気炉温度を4K上げ，2.99hにまた電気炉をルツボ中心方向へ5mm動かし融液温度を上げたが上がり過ぎてしまい3.18hで結晶が融液面から離れた。

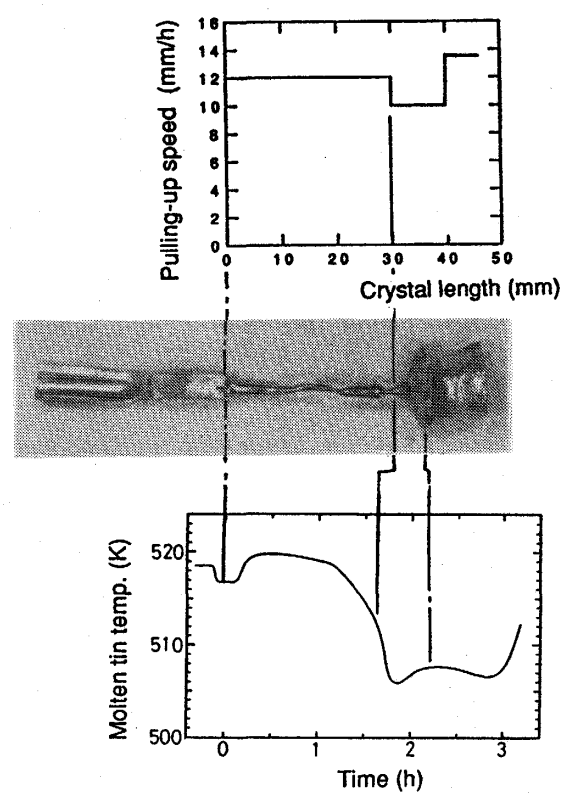


Fig. 5 Experimental run (B)

次の実験結果を図6に示す。ここでは電気炉の温度を488.2Kと一定に保ち，温度の制御はルツボと電気炉の位置関係により変化させた。まず種寸法を4mm角とし，融液温度518.7Kで種を降ろし成長を開始した。その後1.02hまで12.0mm/hで結晶を引き上げて首部の成長を行い，それから電気炉を10mm下げて融液温度を512.2Kから507.8Kに下げると共に結晶引

き上げ速度を10mm/hに変更して肩部の形成を行い（直径を大きくし），そして1.39hより引き上げ速度を13.5mm/hに早め8.02hまで結晶の定常成長を行った。この結晶には何箇所かで大きな直径変動が見られるが，これは電気炉温度が一定となるよう制御されているにもかかわらず，結晶の成長による放熱量の変化などによりルツボ中のスズ融液の温度の変動が起こったこと，この変動を吸収するために電気炉位置を変更したことによる温度の上げすぎや下げ過ぎが原因である。このように融液温度の1～2Kの小さな変動でも結晶直径には大きな変動が生じる。

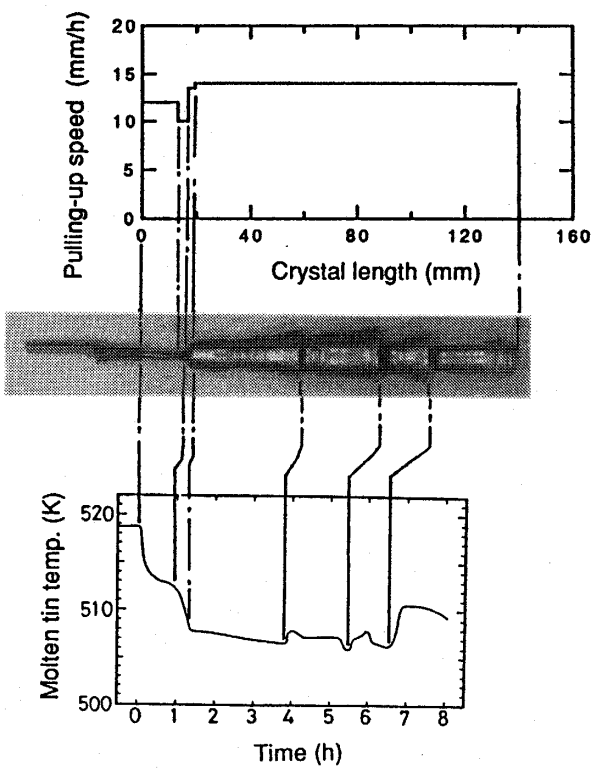


Fig. 6　Experimental run (C)

工業的に使用されているシリコン単結晶を考えると，結晶直径の変動は出来るだけ小さい方が望ましい。上述の実験では電気炉の位置を変えて温度制御を行ったが，それぞれ同一の電気炉温度でも結晶の成長による輻射条件の変化などにより融液温度が変わり，また手動でのルツボ内融液温度の制御は時間的な遅れが大きかったり，正確な温度制御が出来ないと言う問題があった。そこでまずルツボ内の融液の温度変動を小さくするために，ルツボ内に設置している熱電対指示温度を電気炉の温度コントローラーにフイードバックして制御することを試みた。しかし温度応答の遅れが大きすぎるため，うまく制御できなかった。そこで時間遅れを小さくするため，ルツボの回りに直接補助用のヒーターを取り付け，ルツボ内の熱電対出力によりこのヒーターを直接コントロールするように装置の改良を行った。その結果図7に示す結晶を得た。この装置の改良により，融液温度の変動を±0.1K以内に納めることが出来るようになり，これによって結晶の直径変動を10%以内にすることが出来た。これらの試行実験の結果，このように結晶を安定的に引き上げるためには，種結晶寸法が4mm角の場合では，融液温度516K（融点＋10.9K）付近で種結晶を融液面に下ろし，融液温度507Kで定常成長させるのが最適とみられるという結論を得た。

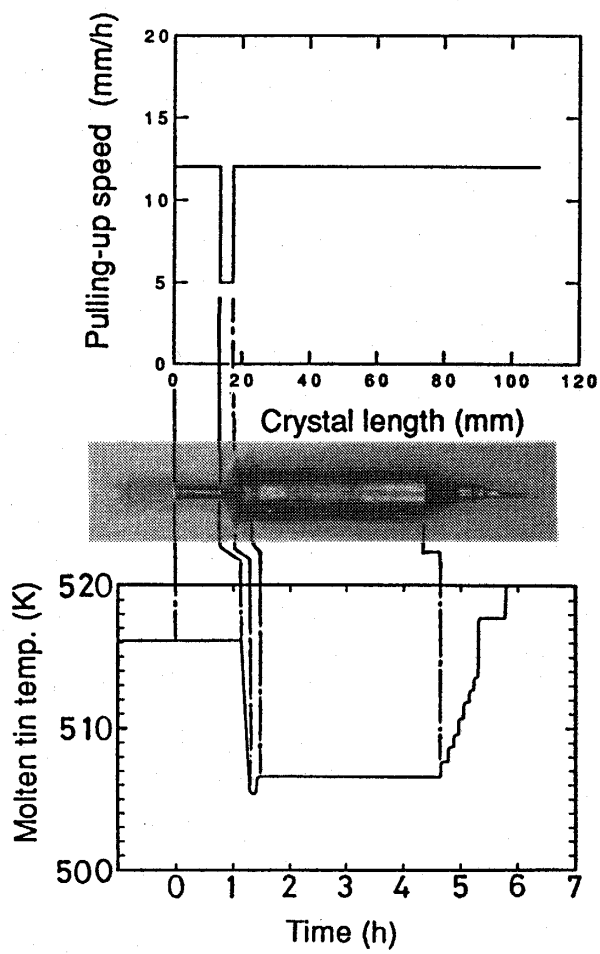


Fig. 7　Experimental run (D)

なお，融液温度が一定でも引き上げる結晶が長くなるに従い，結晶表面からの放熱量の変化により，結晶直径が変化する。図8で示した結晶はそれを示すもので，ルツボ内の温度が一定温度507.6Kに制御されて

いるにもかかわらず，8.51時間定常成長する間に直径が7.9mmから12.6mmにほぼ直線的に増加している。これは結晶成長に従い，結晶表面積の増加による結晶からの放熱量が増加するためだと思われるが，この変動を無くし均一径の結晶を引き上げるには，その結晶直径の増加に見合った分，融液温度を上昇させるか引き上げ速度を変化させる必要があり，まだその制御をするまでには至っていない。

また図7の結晶（D）と図8の結晶（E）では定常成長温度が同じであるにもかかわらず直径が異なっているが，これは結晶の肩部を形成するときの条件の違いが大きな原因である。図7の結晶（D）の場合肩部を形成したとき，融液温度を早く下げたため肩部直径が急激に広がり，図7に示すように肩部はほぼ平坦となっている。一方図8の結晶（E）では目視で肩が広がりすぎないように融液温度の下げ方をゆるやかとし，定常成長に入った。肩部の形の違いにより結晶表面からの輻射熱損失が変化し，定常成長部での直径が異なっている。また首部の成長時の融液温度が，結晶（D）の方が結晶（E）の場合より0.7度低く，このため首部直径が（E）の3.0mmに比べ（D）では4.3mmと大きくなっており肩部が成長しやすくなっている。

以上のようにして成長させた結晶の成長条件とその結果を表3にまとめて示す。このときの結晶長さ，最大・最小直径，成長時間などは全て首部，肩部，末端部などを除いた定常成長部での値を示す。また結晶定常成長中のルツボ内融液の条件を無次元数で表し表4に示す。

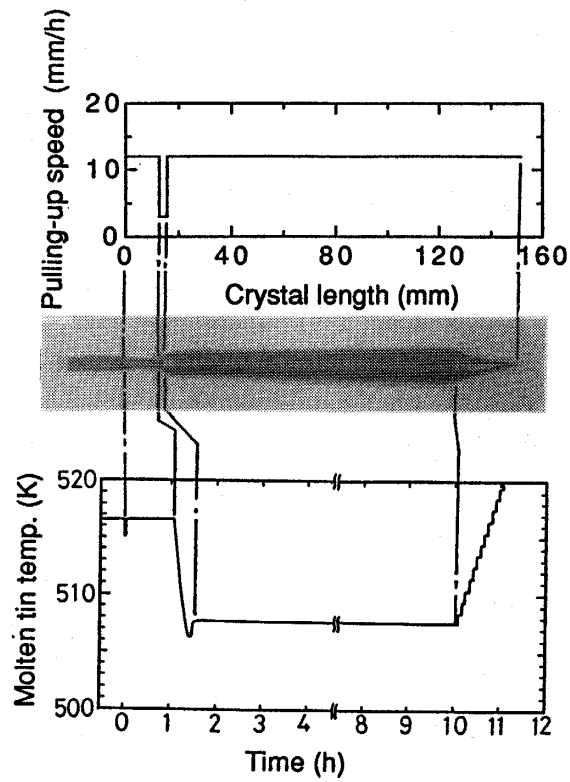


Fig. 8 Experimental run (E)

4.3 すず結晶の結晶品位

上記の実験で得られたすず棒の結晶品位を調査した。まずエッチング液（塩酸＋塩化第二鉄，15分）によりマクロ腐食させ結晶表面の観察を行った。その結果，図4から図7で示した結晶（A）から（D）は方位の異なった比較的大きな結晶の集まりだということ

Table 3 Detailed results of each run

↓Item ＼ Exp.run→	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Molten tin temp. control	×	×	×	○	○
Seed size (mm)	7 × 7	4 × 4	4 × 4	4 × 4	4 × 4
Seed rotating rate (rpm)	10	5	10	10	10
Tin rod weight (g)	81	11	127	121	78
Max. tin rod diameter (mm)	28	16	20	19	13
Min. tin rod diameter (mm)	13	10	9	18	7
Tin rod length (mm)	38	12	119	109	111
Growing time (h)	1. 8	1. 6	6. 7	3. 4	8. 0
Molten tin temperature range during pulling-up exp. (K)	507.6 ～509.4	506.6 ～507.6	505.8 ～511.0	507.1 ～507.3	507.5 ～507.7

Table 4　Dimensionless values of molten tin for each run

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Gr	1.5×10^{5} ～ 1.4×10^{6}	4.7×10^{5} ～ 1.9×10^{6}	2.9×10^{5} ～ 1.6×10^{6}	1.4×10^{5} ～ 8.8×10^{6}	5.0×10^{5} ～ 1.5×10^{6}
Pr	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}
Ra	2.1×10^{3} ～ 2.0×10^{4}	6.7×10^{3} ～ 2.7×10^{4}	4.1×10^{3} ～ 2.3×10^{4}	2.0×10^{3} ～ 1.2×10^{4}	7.0×10^{3} ～ 2.0×10^{4}
Re	3.4×10^{2} ～ 5.0×10^{2}	5.9×10^{1} ～ 9.6×10^{1}	1.4×10^{2} ～ 1.5×10^{2}	3.1×10^{2} ～ 3.3×10^{2}	5.9×10^{1} ～ 1.5×10^{2}

が分かった。また，図8の（E）は，全体の方位が比較的揃って見えるが，結晶のX線によるラウエスポット解析では多結晶と推察された。[4]

高品位の結晶を得るには種結晶の品位も問題となる。種結晶としては成長させた結晶の中からエッチングして結晶方位が揃っている部分を調べ，そこから切り出したものや，ブリッジマン法で作成した種結晶も試みた。しかし種の加工時に生じる歪などから多結晶化し，まだ完全な単結晶は得られていない。

5. むすび

これまですずの結晶を融液から成長させた結果について述べてきたが，比較的直径変動の小さい，安定した成長をさせる見通しが得られた。今回の実験結果をまとめると以下のようになる。

(1) 結晶を安定的に成長させるための最も重要なパラメーターは融液温度であり，融液温度の変化により結晶直径は大きく変動する。この変動を抑制するには，融液温度を±0.1K以内となるように制御する必要があり，この制御を行うことによって結晶直径の短周期の変動を抑制することが出来た。

(2) 結晶直径の変動を抑えるために融液温度を制御しても，結晶が成長するに従い放熱量の変化によって結晶直径は段々大きくなる。これに対しては，それに見合った分融液温度を上昇させるか，結晶引き上げ速度を変化させる等の対策を行う必要がある。

(3) 結晶を種結晶から成長させるための種結晶の大きさと，種結晶を融液液面に下ろすときの融液温度には最適点が存在し，本実験装置での最適点を決定した。

本研究の一部は文部省科学研究費　試験研究（B）(1)01850050（代表者　尾添　紘之）の補助を受けたことを記して謝す。

記　号

g	acceleration due to gravity	9.81[m/s²]
Gr	Grashof number $= g\beta(T_h-T_c)h^3/\nu^2$	[-]
h	height of liquid level in a crucible	[m]
R_c	radius of a crystal rod	[m]
Pr	Prandtl number of fluid $= \nu/\alpha$	[-]
Re	Reynolds number $= R_c^2\Omega/\nu$	[-]
T_c	melting temperature of tin	[K]
T_h	temperature of molten tin	[K]
α	thermal diffusivity of fluid	[m²/s]
β	volumetric coefficient of expansion	[1/K]
ν	kinematic viscosity of fluid	[m²/s]
Ω	rotational rate of a crystal rod	[rad./s]

参考文献

1. 単結晶引き上げ装置取扱説明書，㈱セレック（1989）
2. 熱機関データブック，熱機関データブック編集委員会編，日本工業新聞社，(1961)
3. 結晶工学ハンドブック，結晶工学ハンドブック編集委員会編，共立出版，(1990)
4. 小林純夫，私信
5. 石津製薬㈱カタログ